

PCT/JP2004/015134

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.10.2004

REC'D 16 DEC 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は、~~上記の出願書類~~に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-354873
[ST. 10/C]: [JP2003-354873]

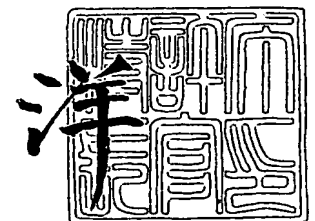
出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3109764

【書類名】 特許願
【整理番号】 32A03180-A
【提出日】 平成15年10月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 5/20
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
 【氏名】 吉岡 正裕
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
 【氏名】 長瀬 亮
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
 【氏名】 辻井 正也
【特許出願人】
 【識別番号】 000003159
 【氏名又は名称】 東レ株式会社
 【代表者】 榊原 定征
 【電話番号】 077-533-8176
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005186
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

チタン酸窒化物と樹脂を必須成分として含有する黒色被膜組成物であって、Cu K α 線をX線源とした場合のチタン酸窒化物の回折角 2θ が、 $25^\circ \sim 26^\circ$ での最大回折線強度を I_1 、 $27^\circ \sim 28^\circ$ での最大回折線強度を I_2 、 $36^\circ \sim 38^\circ$ での最大回折線強度を I_3 とした場合に、下記の式(1)と式(2)で示されるX線強度比 R_1 と R_2 が、それぞれ下記の式(3)と式(4)の関係にあることを特徴とする黒色被膜組成物。

$$R_1 = I_3 / \{ I_3 + 1.8 (I_1 + 1.8 I_2) \} \quad (1)$$

$$R_2 = I_2 / I_1 \quad (2)$$

$$R_1 > 0.70 \quad (3)$$

$$0.85 < R_2 < 1.80 \quad (4)$$

【請求項 2】

X線強度比 R_1 が0.80以上であることを特徴とする請求項1記載の黒色被膜組成物。

【請求項 3】

樹脂が、アクリル樹脂およびポリイミド樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1あるいは2記載の黒色被膜組成物。

【請求項 4】

チタン酸窒化物と樹脂の組成重量比が、チタン酸窒化物/樹脂 = $75/25 \sim 60/40$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の黒色被膜組成物。

【請求項 5】

黒色被覆組成物の光学濃度(OD値)が、膜厚 $1\mu\text{m}$ あたり4.4以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の黒色被膜組成物。

【請求項 6】

請求項1～5のいずれかに記載の黒色被覆組成物からなる樹脂ブラックマトリクス。

【請求項 7】

請求項6記載の樹脂ブラックマトリクスを用いてなる液晶表示装置用カラーフィルター。

【請求項 8】

請求項7記載の液晶表示装置用カラーフィルターを用いてなる液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】黒色被膜組成物、樹脂ブラックマトリクス、液晶表示装置用カラーフィルターおよび液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色被膜組成物、樹脂ブラックマトリクス、液晶表示装置用カラーフィルターおよび液晶表示装置に関するものである。

【0002】

液晶表示装置は、液晶の電気光学応答を用いることにより、画像や文字の表示や情報処理などを行うものであり、具体的には、パソコン、ナビゲーションシステム、液晶テレビ、液晶プロジェクターおよび液晶空間変調素子などに用いられる。

【背景技術】

【0003】

液晶表示装置は、2枚の基板間に液晶層が挟み込まれた構造を取っており、液晶層が外場印加に伴って示す電気光学応答を利用することにより明暗が表現でき、色選択性を有する画素から成るカラーフィルターなどを用いることによりカラー表示も可能である。

【0004】

液晶表示において、画素間あるいは駆動回路部分など光透過の防止が必要な部分には、遮光膜としてブラックマトリクスが用いられる。遮光膜の材質としては、クロム、ニッケルおよびアルミニウム等の消衰係数の大きな金属素材が採用されている。

【0005】

これらの金属を用いた遮光膜の成膜方法としては、蒸着法、スパッタ法および真空製膜が一般的であり、該遮光膜のパターン化は、フォトリソグラフィ法によって行われる。典型例としては、ブラックマトリクスは、上記方法で成膜された金属薄膜上にフォトリソレジストを塗布、乾燥した後、フォトリソマスクを介して紫外線を照射してレジストパターンを形成後、エッチングとレジスト剥離の工程を経て製造される。このようにして得られた金属薄膜からなるブラックマトリクスは、膜厚が $0.2\mu\text{m}$ 程度で、光学濃度（OD値）が4.0以上となる。そのため、金属薄膜からなるブラックマトリクスを使用したカラーフィルターにおいては、RGBの画素を形成した後の表面段差は $0.2\mu\text{m}$ 以下と非常に小さくなっており、表面段差を低減するための保護膜の付与が不要であるという利点をもつ。しかしながら、金属薄膜からなるブラックマトリクスでは、製造工程が煩雑であるため製造コストが高くなり、その結果、カラーフィルター自体のコストが高くなるという問題がある。さらに、この金属薄膜からなるブラックマトリクスを有する液晶表示装置では、金属薄膜表面の反射率が高いため、強い外光を照射すると、反射光が強く表示品位が著しく低下するという問題が生じる。また、その反射率を低下させるために、金属薄膜と基板の間に酸化金属膜などを設け、2層あるいは3層の薄膜にするという方法もあるが、製造コストの問題は回避できない。

【0006】

一方、金属以外の遮光剤としては、カーボンブラックやチタンブラックなどが利用されている。カーボンブラックやチタンブラックなどの遮光剤を使用したブラックマトリクスは、一般的に次のような方法で作成される。

【0007】

まず、遮光剤を樹脂溶液に分散した黒色皮膜組成物を作製する。次に、該黒色皮膜組成物を基板上に塗布し、その後、上述と同様のフォトリソグラフィ法によりパターン化が行われる。このようにして得られたブラックマトリクスは、ペースト塗布法で成膜されること、反射率の低いカーボンブラックなどを遮光剤としていることから、プロセスの低コスト化を図ることができるとともに、金属遮光膜と比較して反射率を低減できること等の長を有する。しかしながら、膜厚あたりのOD値は、上述の金属薄膜を使用したものに比べてはるかに低く、十分な遮光性を確保するためには、膜に含まれる遮光剤濃度を高くすること、または、厚膜化することが必要である。しかしながら、遮光剤濃度を高くす

ると、ポリマー量が減少するため基板との密着性が低下するという問題が発生する。また、厚膜化すると、RGBの画素を形成した後の表面段差が大きくなり、表面段差を低減するために、RGB画素上に保護膜を付与する必要がある。

【0008】

従来、ブラックマトリックスとして、例えば、非感光性ポリイミド樹脂にカーボンブラックを分散した樹脂ブラックマトリックスが提案されている（特許文献1参照）。この樹脂ブラックマトリックスでは、表面の官能基濃度を規定したカーボンブラックを使用することにより分散安定性を向上し、膜厚1 μ mあたりのOD値は3.1～3.4となっている。

【0009】

また、チタンブラックと樹脂からなる樹脂ブラックマトリックスも提案されており（特許文献2参照）、この場合は膜厚0.9 μ mで、OD値は3.0となっている。さらに、チタン酸窒化物と樹脂からなる樹脂ブラックマトリックスが提案されている（特許文献3参照）。ここでは、チタン酸窒化物のCuK α 線をX線源としたX線回折スペクトルのピーク強度から、下記式により得られるR₁値が0.24以上であるチタン酸窒化物を使用することにより、樹脂ブラックマトリックスのOD値向上を達成している（膜厚1 μ mあたりのOD値は最大3.72）。

【0010】

$$R_1 = I_3 / \{ I_3 + 1.8 (I_1 + 1.8 I_2) \}$$

I_1 : $2\theta = 25^\circ \sim 26^\circ$ での最大回折線強度
 I_2 : $2\theta = 27^\circ \sim 28^\circ$ での最大回折線強度
 I_3 : $2\theta = 36^\circ \sim 38^\circ$ での最大回折線強度

また、チタン酸窒化物と樹脂からなる樹脂ブラックマトリックスが提案されている（特許文献4参照）。ここでは、ハンターの色差式における明度指数L値が12.0以下であるチタン酸窒化物を使用することにより、樹脂ブラックマトリックスのOD値向上を達成している（膜厚1 μ mあたりのOD値は最大4.0）。また、チタンブラックを使用した黒色感放射線性樹脂組成物が提案されている（特許文献5参照）。ここでは、膜厚1.1 μ mで、OD値3.0の樹脂ブラックマトリックスが得られている。また別に、高分子化合物とチタンブラックからなる黒色顔料組成物が提案されている（特許文献6参照）。ここでは、膜厚1.5 μ mで、OD値3.5の樹脂ブラックマトリックスが得られている。

【0011】

以上、いずれの提案においても、使用している遮光剤の遮光性がそれほど高くないため、膜厚1 μ mあたりのOD値はそれほど高くない。上述のチタン酸窒化物と樹脂からなる樹脂ブラックマトリックスでは、膜厚1 μ mあたりのOD値が4.0の例も示されているが、OD値を高くするために樹脂ブラックマトリックスの遮光剤濃度を高く設定している（遮光剤と樹脂の重量比は70対30）。遮光剤濃度が高い場合には、樹脂ブラックマトリックスとガラスとの密着性が不十分になり、樹脂ブラックマトリックスのパターン幅が狭い場合にはパターンが得られないなどの問題が発生する。この問題は、黒色感放射線性樹脂組成物の場合にはより一層深刻であり、前記の問題に加えて、パターン幅が広い場合でもエッジ形状がテーパ状あるいは逆テーパ状となり、樹脂ブラックマトリックスとして好ましい垂直に切り立ったエッジ形状が得られないという問題も発生する。

【0012】

実際、樹脂ブラックマトリックスを使用したカラーフィルターにおいては、樹脂ブラックマトリックスの密着性が金属薄膜ブラックマトリックスに比べて低いことに起因する問題（液晶注入時にシール部でブラックマトリックスが剥がれること、パターン幅10 μ m以下の狭いパターンが形成できないことなど）が発生している。

【特許文献1】特許第3196638号公報（第1頁、第9～11頁、表1）

【特許文献2】特開2000-66018号公報（第2頁、第7～8頁）

【特許文献3】特開2000-143985号公報（第2頁、第5～7頁）

【特許文献4】特開2001-40292号公報（第2頁、第5～7頁）

【特許文献5】特許第3230800号公報（第1頁、第11頁）

【特許文献6】特開平10-114836号公報(第2頁、第9～10頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、かかる従来技術の欠点に鑑み創案されたもので、従来、金属薄膜ブラックマトリクスでしか達成することができなかった高OD値、かつ、高密着性の樹脂ブラックマトリクスを与える黒色被膜組成物を提供することにある。本発明の黒色被膜組成物を使用すれば、薄膜で高OD値かつ高密着性の樹脂ブラックマトリクスが得られるため、これまで金属薄膜ブラックマトリクスでしか実現できなかった保護膜のないカラーフィルターを、樹脂ブラックマトリクスを用いても実現できるようになる。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、遮光剤として以下のように特定のチタン酸窒化物を使用することにより、本発明の課題を解決できることを見出した。

【0015】

(1) チタン酸窒化物と樹脂を必須成分として含有する黒色被膜組成物であって、Cu K α 線をX線源とした場合のチタン酸窒化物の回折角 2θ が、 $25^\circ \sim 26^\circ$ での最大回折線強度を I_1 、 $27^\circ \sim 28^\circ$ での最大回折線強度を I_2 、 $36^\circ \sim 38^\circ$ での最大回折線強度を I_3 とした場合に下記の式(1)と式(2)で示されるX線強度比 R_1 と R_2 が、それぞれ下記の式(3)と式(4)の関係にあることを特徴とする黒色被膜組成物。

【0016】

$$R_1 = I_3 / \{ I_3 + 1.8 (I_1 + 1.8 I_2) \} \quad (1)$$

$$R_2 = I_2 / I_1 \quad (2)$$

$$R_1 > 0.70 \quad (3)$$

$$0.85 < R_2 < 1.80 \quad (4)$$

(2) 前記のX線強度比 R_1 が0.80以上であることを特徴とする上記(1)に記載の黒色被膜組成物。

【0017】

(3) 前記の樹脂が、アクリル樹脂およびポリイミド樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする上記(1)あるいは(2)に記載の黒色被膜組成物。

【0018】

(4) 前記のチタン酸窒化物と樹脂の組成重量比が、チタン酸窒化物/樹脂=75/25～60/40の範囲にあることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の黒色被膜組成物。

【0019】

(5) 黒色被覆組成物の光学濃度(OD値)が、膜厚 $1\mu\text{m}$ あたり4.4以上であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の黒色被膜組成物。

【0020】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の黒色被覆組成物からなる樹脂ブラックマトリクス。

【0021】

(7) 上記(6)に記載の樹脂ブラックマトリクスを用いてなる液晶表示装置用カラーフィルター。

【0022】

(8) 上記(7)に記載の液晶表示装置用カラーフィルターを用いてなる液晶表示装置。

【発明の効果】

【0023】

本発明は上述のごとく構成したので、従来、金属薄膜ブラックマトリクスでしか達成す

ることができなかった高OD値、かつ、高密着性の樹脂ブラックマトリクスを与える黒色被膜組成物を得ることができる。本発明の黒色被膜組成物を使用すれば、薄膜で高OD値かつ高密着性の樹脂ブラックマトリクスが得られるため、これまで金属薄膜ブラックマトリクスでしか実現できなかった保護膜のないカラーフィルターを、樹脂ブラックマトリクスを用いても実現できるようになる。本発明では、このように保護膜の形成が不要となるため、カラーフィルターの歩留まり低下の防止やコスト削減に大きく貢献することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明の黒色被膜組成物とは、基板上に形成された遮光性を有する黒色薄膜状形態をもち、遮光剤としてチタン酸窒化物を必須成分として含有するものである。本発明で遮光剤として使用されるチタン酸窒化物は、一般に TiN_xO_y (ただし、 $0 < x < 2$ 、 0 、 $1 < y < 2$ 、 0) の組成からなり、以下のような方法で製造されるが、製造方法は特にこれらに限定されるものではない。

(1) 二酸化チタンまたは水酸化チタンを、アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報参照）。

(2) 二酸化チタンまたは水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭61-201610号公報参照）。

【0025】

本発明者らはより遮光性の高いチタン酸窒化物を探索する検討を鋭意行った結果、X線回折強度を元にした下記の式(1)で示されるX線強度比 R_1 と、下記の式(2)で示されるX線強度比 R_2 がそれぞれ下記の式(3)と式(4)の関係にあるとき、チタン酸窒化物の遮光性が非常に高くなることを見出した。

【0026】

$$R_1 = I_3 / \{ I_3 + 1.8 (I_1 + 1.8 I_2) \} \quad (1)$$

$$R_2 = I_2 / I_1 \quad (2)$$

$$R_1 > 0.70 \quad (3)$$

$$0.85 < R_2 < 1.80 \quad (4)$$

特に、上記の式(1)は、既述の特許文献3に記載のものであり、 R_1 が大きいほど遮光性が高いと記載されているが、この式(1)だけに着目してチタン酸窒化物の製造条件の最適化を行っている、再現性良く R_1 を大きくすることができないことがわかった。そこで、本発明では、他のパラメーターについて鋭意検討を行い、上記の式(2)の R_2 が上記の式(4)の関係にあるときに、再現性良く上記の式(3)が満たされることを見出したのである。

【0027】

上記の式(3)と式(4)を満たすチタン酸窒化物を遮光剤として用いることにより、黒色被膜組成物中の遮光剤濃度を低く保ったまま、高OD値化を達成することが可能となり、その結果、高密着性を確保することができるのである。また、膜厚当たりのOD値が高いため、実用OD値(3.5)で膜厚は $0.8 \mu m$ 以下となり、樹脂ブラックマトリクスを用いた場合でも、保護膜なしで平坦性に実用上問題のないカラーフィルターを得ることができるようになった。

【0028】

さらに、驚くべきことに、上記の式(3)と式(4)を満たすチタン酸窒化物を遮光剤として用いた感光性の黒色被膜組成物においては、高OD値かつ高密着性という特長に加えて、高OD値であるため膜下部まで光が届きにくいにもかかわらず、光照射時の膜硬化が膜下部まで特異的に進み易く、垂直に切り立ったエッジ形状の樹脂ブラックマトリクスが得られることがわかった。そのメカニズムについては、十分には解明されていないが、本発明で用いられるチタン酸窒化物は、光照射で発生するラジカルのトラップ能力が通常の遮光剤に比べて格段に低く、該ラジカルが膜下部まで拡散していくことが原因ではないかと推測される。

【0029】

なお、X線強度比 R_1 が0.80以上であれば、同じ遮光剤濃度で、より高いOD値を達成できるため、X線強度比 R_1 は0.80以上であることが好ましい。また、X線強度比 R_1 があまりにも大きくなるような条件で製造を行うと、X線強度比 R_2 が0.85以下になってしまうため、X線強度比 R_1 は0.99以下とすることが好ましい。

【0030】

ここで、X線強度比 R_1 と R_2 は次のような方法で求められる。すなわち、チタン酸窒化物のX線回折スペクトルを通常のX線回折装置を用いて、CuK α 線をX線源として測定する。回折角 2θ が、 $25^\circ \sim 26^\circ$ での最大回折線強度を I_1 、 $27^\circ \sim 28^\circ$ での最大回折線強度を I_2 、 $36^\circ \sim 38^\circ$ での最大回折線強度を I_3 とした場合に、上記の式(1)と式(2)から求められるのがX線強度比 R_1 と R_2 である。

【0031】

本発明の黒色被覆組成物の光学濃度(OD値)は、波長430~640nmの可視光域において膜厚1 μ mでOD値が4.4以上あれば、膜厚0.8 μ mで、OD値3.5以上となるため、上記のOD値は4.4以上であることが好ましい。また、OD値はより好ましくは4.6以上であり、OD値が4.6以上あれば、OD値3.5の膜厚がさらに薄くなる。ここでOD値は、例えば、顕微分光光度計(大塚電子製MCPD2000)を用いて下記の関係式より求めたものである。

【0032】

$$\text{OD値} = \log_{10} (I_0/I)$$

(ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度である。)

本発明で使用されるチタン酸窒化物の一次粒子径は、好ましくは100nm以下であり、より好ましくは60nm以下、さらに好ましくは、30nm以下である。ただし、一次粒径が10nmより小さいと、分散時に凝集が起りやすくなり、樹脂ブラックマトリクスの表面がザラザラの状態になるなどの問題が発生するため、好ましくない。一次粒子径は、電子顕微鏡による算術平均により求めることができる。

【0033】

本発明で用いられる樹脂としては、感光性、非感光性のいずれの樹脂も使用でき、具体的にはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂およびポリイミド樹脂などが好ましく用いられる。特に、アクリル樹脂とポリイミド樹脂が、耐熱性および保存安定性などの面で優れており、好適に用いられる。

【0034】

アクリル樹脂は、感光性樹脂組成物として使用される場合が多く、その場合感光性樹脂組成物は、少なくとも、アクリル樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤から構成されるものである。

【0035】

アクリル樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレートやメチルメタクリレートなどのアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、または、環状のアクリレート、メタクリレート、あるいは、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートなどの官能基を有するアクリレートやメタクリレートなどの中から、複数のものを選択して共重合させた樹脂が挙げられる。なお、アクリル樹脂は、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、イタコン酸エステルおよびフマル酸エステルなどの他のモノマーを含んだ共重合体であっても良い。アクリル樹脂の分子量は1,000~200,000程度のものを使用することが好ましい。

【0036】

光重合性モノマーとしては、2官能、3官能および多官能モノマーを使用することができる。2官能モノマーとしては、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、エチレンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレートおよびトリエチレンジアクリレートなどがあり、脂環構造を含むアクリレートや、多環式芳香族を含むアクリレートなども使用することができる。3官能モノマーとしては、トリメチロール

プロパントリアクリレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレートなどがあり、また、多官能モノマーとしては、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレートなどが挙げられる。

【0037】

また、光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、チオキサントン、イミダゾールおよびトリアジン系の化合物等を単独もしくは混合で用いることができる。

【0038】

また、本発明で使用されるアクリル樹脂には、エポキシ化合物とエポキシ硬化剤を添加しても良い。また、アクリル樹脂にエポキシ基が含まれていても良い。これらの添加により、ブラックマトリクス耐溶剤性や耐熱性を向上することができる。

【0039】

エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フェノールノボラックエポキシ化合物、クレゾールノボラックエポキシ化合物、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル系エポキシ化合物、グリシジルアミン系エポキシ化合物、複素環式エポキシ化合物およびフルオレン基含有エポキシ化合物などを使用することができる。

【0040】

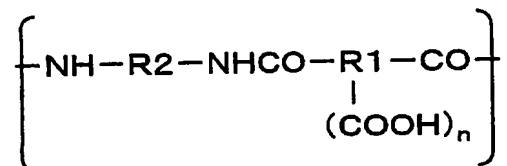
また、硬化剤としては、アルコール、フェノール、アミン、酸無水物、カルボン酸および活性水素を有する化合物など、通常の硬化剤を使用することができる。また、オニウム塩などのカチオン系の硬化触媒を使用しても良い。

【0041】

本発明において樹脂として好適に用いられるポリイミド樹脂は、非感光性樹脂として使用される場合が多く、前駆体としてのポリアミック酸を加熱開環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常次の一般式(5)で表される構造単位を主成分とするものである。

【0042】

【化1】



ここで、上記の一般式(5)中のnは1~4の整数である。R¹は酸成分残基であり、少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基を示す。耐熱性の面から、R¹は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環含有し、かつ炭素数6から30の3価または4価の基が好ましい。R¹の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、シクロブチル基およびシクロペンチル基などから誘導された基が挙げられるが、これに限定されるものではない。R²は、少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基を示す。耐熱性の面から、R²は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6から30の2価の基が好ましい。R²の例として、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基およびシクロヘキシルメタン基などから誘導された基が挙げられるがこれに限定されるものではない。上記の一般式(5)で表される構造単位を主成分とするポリマーは、R¹、R²がこれらのうち各々1個から構成されていても良いし、各々2種以上から構成される共重合体であっても良い。

【0043】

アクリル樹脂とポリイミド樹脂のいずれの樹脂を用いた場合でも、さらに密着性改良剤

を加えることができる。密着性改良剤としては、シランカップリング剤やチタンカップリング剤を使用することができる。

【0044】

本発明において、チタン酸窒化物／樹脂の重量組成比は、75/25～60/40の範囲であることが高抵抗かつ高いOD値を有する上で好ましい。重量比率が75/25を超えると、チタン酸窒化物が多すぎるため黒色被覆組成物膜の密着性やパターン加工性に問題が生じる。また、重量比率が60/40未満となるとOD値が急激に低下し、膜厚1 μ mでOD値4.4以上という目標を達成できない。ただし、黒色被覆組成物膜の色度調整のために、OD値が低下しない範囲でチタン酸窒化物の一部を他の顔料に変えることが可能である。また、チタン酸窒化物／樹脂の重量組成比が73/27～65/35の範囲であることが、密着性、パターン加工性およびOD値のバランスの点でより好ましい。

【0045】

本発明においては、この黒色被覆組成物を樹脂ブラックマトリックスとして使用する。一般に樹脂ブラックマトリックスの製造方法としては、塗液を基板上に、ディップ法、ロールコート法、スピナー法、ダイコーティング法あるいはワイヤーバーによる方法などによって塗布した後、オープンやホットプレートを用いて加熱乾燥および硬化を行い、塗布膜を得る。ここでの加熱条件は、使用する樹脂、溶媒および塗布量により異なるが、通常50～400℃で、1～300分加熱することが好ましい。

【0046】

このようにして得られた塗布膜は、通常、フォトリソグラフィーなどの方法を用いてパターン加工される。すなわち、樹脂が非感光性の樹脂である場合には、その上にフォトレジストの被膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合は、そのままあるいは酸素遮断膜を形成した後に露光現像を行い所望のパターンにする。その後、必要に応じて、フォトレジストまたは酸素遮断膜を除去した後、加熱し硬化させる。ここでの熱硬化条件は、樹脂により異なるが、アクリル樹脂の場合には200～250℃で1～60分間、ポリイミド樹脂の場合には200～350℃で1～60分間加熱するのが一般的である。

【0047】

このようにして得られた樹脂ブラックマトリックスは、高密着性を保持したまま、液晶表示装置用カラーフィルターに要求されるOD値(3.5以上)を達成できる膜厚が0.8 μ m以下となる。OD値3.5を達成する膜厚が0.8 μ mより大きい場合には、該カラーフィルターの表面段差が大きくなるため、画素上に保護膜を形成して表面段差を0.3 μ mすることが必要となり、該カラーフィルターの歩留まり低下とコスト増加などに繋がる。また、膜厚を0.8 μ m以下にした場合には、OD値が3.5以下となるため、液晶駆動時の表示のコントラストが低下し、表示品位が著しく低下する傾向となる。さらに、ブラックマトリックスにより十分に遮光されず、液晶表示装置内に形成された薄膜トランジスタ等に光が入射した場合、薄膜トランジスタの誤作動を生じる場合がある。

【0048】

本発明においては、この樹脂ブラックマトリックスを使用して液晶表示用カラーフィルターを製造することができる。本発明の樹脂ブラックマトリックスを液晶表示用カラーフィルターに用いる場合、通常の製造工程としては、例えば、特公平2-1311号公報に示されているように、まず、透明基板上にブラックマトリックスを積層し、次いで赤、緑、青の色選択性を有する画素を形成せしめ、この上に必要に応じてオーバーコート膜を形成させるものである。なお、画素の具体的な材質としては、任意の光のみを透過するように膜厚制御された無機膜や、染色、染料分散あるいは顔料分散された着色樹脂膜などがある。また、画素の形成順は必要に応じて任意に変更可能である。

【0049】

本発明のカラーフィルターの画素に用いられる顔料には特に制限はないが、耐光性、耐熱性および耐薬品性に優れた顔料が望ましい。代表的な顔料の具体的な例としては、ピグメントレッド(PR)、2、3、22、38、149、166、168、177、20

6、207、209、224、242、254、ピグメントオレンジ（PO-）5、13、17、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、ピグメントイエロー（PY-）12、13、14、17、20、24、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、185、ピグメントブルー（PB-）15（15:1、15:2、15:3、15:4、15:6）、21、22、60、64、ピグメントバイオレット（PV-）19、23、29、32、33、36、37、38、40および50などが挙げられる。本発明ではこれらに限定されずに種々の顔料を使用することができる。

【0050】

上記顔料としては必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性処理および顔料誘導体処理などの表面処理が施されているものを使用しても良い。

【0051】

なお、PR（ピグメントレッド）、PY（ピグメントイエロー）、PV（ピグメントバイオレット）およびPO（ピグメントオレンジ）等は、カラーインデックス（C. I. ; The Society of Dyers and Colourists社発行）の記号であり、正式には頭にC. I. を付するもの（例えば、C. I. PR 254 など）である。これは顔料や染色の標準を規定したものであり、それぞれの記号は特定の標準となる顔料とその色を指定するものである。なお、以下の本発明の説明においては、原則として、前記C. I. の表記は省略（例えば、C. I. PR 254 ならば、PR 254）する。

【0052】

本発明で着色樹脂膜として用いられる樹脂に特に制限は無く、感光性、非感光性のいずれの樹脂も使用でき、具体的にはエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサンポリマ系樹脂およびポリイミド樹脂などが好ましく用いられる。製造プロセスの簡便さや、耐熱性と耐光性などの面から、画素としては顔料分散された着色樹脂膜を用いることが好ましい。また、パターン形成の容易さの点からは、顔料が分散された感光性のアクリル樹脂を用いることが好ましい。また、耐熱性と耐薬品性の面からは、顔料分散されたポリイミド膜を用いることが好ましい。

【0053】

本発明のカラーフィルターにおいては、3原色の着色層を形成後に必要に応じて透明導電膜を形成することができる。透明導電膜としては、好適にはITOなどの酸化物薄膜が採用され、通常0.1 μ m程度のITO膜がスパッタリング法や真空蒸着法などで作製される。次に、本発明のカラーフィルター作製方法の一例を述べる。

【0054】

まず、無アルカリガラスの上にポリアミック酸とチタン酸窒化物を含む黒色ペーストを用いて、ブラックマトリクスを形成する。ブラックマトリクスの開口部を埋めるように青着色層を形成する。同様にして、赤着色層をブラックマトリクスの開口部に形成し、次いで、緑着色層をブラックマトリクスの開口部に形成する。次に、透明導電膜を積層することにより、本発明のカラーフィルターが完成する。

【0055】

次に、このカラーフィルターを用いて作成した液晶表示装置の一例について述べる。上記カラーフィルターと電極基板とを、さらにそれらの基板上に設けられた液晶配向のためのラビング処理を施した液晶配向膜、およびセルギャップ保持のためのスペーサーを介して、対向させて貼りあわせる。なお、電極基板上には、薄膜トランジスタ（TFT）素子や薄膜ダイオード（TFD）素子、および走査線、信号線などを設け、TFT液晶表示装置やTFD液晶表示装置を作成することができる。次に、シール部に設けられた注入口から液晶を注入した後に、注入口を封止する。次に、ICドライバー等を実装することにより液晶表示装置が完成する。

【実施例】

【0056】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0057】

実施例 1

平均一次粒径が 40 nm の二酸化チタン粉末 (4.0 kg) を反応炉に投入した後、アンモニアガスを炉内線速度 6 cm/sec で流し、炉内温度 850℃ で 9 時間の反応を行い、チタン酸窒化物 A (3.2 kg) を得た。遮光剤としてのチタン酸窒化物 A の粉末を理学電気製 X 線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、 I_1 、 I_2 、 I_3 はそれぞれ 36 cps、36 cps、818 cps となり、X 線強度比 R_1 は 0.82、X 線強度比 R_2 は 1.00 となった。

【0058】

γ -ブチロラクトン (3825 g) 溶媒中で、ピロメリット酸二無水物 (149.6 g)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (225.5 g)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (69.5 g)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (210.2 g)、およびビス-3-(アミノプロピル) テトラメチルシロキサン (17.4 g) を 60℃ の温度で 3 時間反応させた後、無水マレイン酸 (2.25 g) を添加し、更に 60℃ の温度で 1 時間反応させることによって、前駆体であるポリアミック酸溶液 (ポリマー濃度 15 重量%) を得た。

【0059】

上記のチタン酸窒化物 A を 11.2 g、前記のポリマー濃度 15 重量% のポリアミック酸溶液 18.7 g、N-メチル-2-ピロリドン 57.2 g、および 3-メチル-3-メトキシブチルアセテート 12.9 g を、ガラスビーズ 100 g とともにホモジナイザーを用いて、7,000 rpm で 30 分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、固形分濃度 14 重量% の分散液を得た。この分散液 27.5 g に、前記のポリマー濃度 15 重量% ポリアミック酸溶液 5.9 g、 γ -ブチロラクトン 1.0 g、N-メチル-2-ピロリドン 6.0 g、および 3-メチル-3-メトキシブチルアセテート 1.8 g を添加混合し、黒色ペーストを作製した。この黒色ペーストを無アルカリガラス基板上に塗布後、145℃ の温度でプリバークを行い、ポリイミド前駆体黒色着色膜を形成した。次に、得られたポリイミド前駆体黒色着色膜を 290℃ の温度に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。このときのチタン酸窒化物/ポリイミド樹脂の重量比は 65/35 であった。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜は、膜厚 0.8 μ m で OD 値は 3.60 であった。また、得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜について、JIS K 5600 に準拠して、基盤目セロハンテープ剥離試験を行ったが、剥がれは 1 カ所も認められなかった。

【0060】

実施例 2

平均一次粒径が 50 nm の二酸化チタン粉末 (4.0 kg) を反応炉に投入した後、アンモニアガスを炉内線速度 5.5 cm/sec で流し、炉内温度 850℃ で 8 時間の反応を行い、チタン酸窒化物 B (3.1 kg) を得た。チタン酸窒化物 B の粉末を理学電気製 X 線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、 I_1 、 I_2 、 I_3 はそれぞれ 41 cps、73 cps、775 cps となり、X 線強度比 R_1 は 0.71、X 線強度比 R_2 は 1.78 となった。遮光剤として、チタン酸窒化物 B を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして樹脂ブラックマトリックス用遮光膜を形成した。得られた樹脂ブラックマトリックス用遮光膜は、膜厚 0.8 μ m で OD 値は 3.51 であった。また、実施例 1 と同様にして、基盤目セロハンテープ剥離試験を行ったが剥がれは 1 カ所も認められなかった。

【0061】

実施例 3

平均一次粒径が 45 nm の二酸化チタン粉末 (4.0 kg) を反応炉に投入した後、アンモニアガスを炉内線速度 6.5 cm/sec で流し、炉内温度 800℃ で 8 時間の反応を行い、チタン酸窒化物 C (3.2 kg) を得た。チタン酸窒化物 C の粉末を理学電気製

X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、 I_1 、 I_2 、 I_3 はそれぞれ49 cps、42 cps、802 cpsとなり、X線強度比 R_1 は0.78、X線強度比 R_2 は0.86となった。遮光剤としてチタン酸窒化物Cを用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂ブラックマトリクス用遮光膜を形成した。得られた樹脂ブラックマトリクス用遮光膜は、膜厚0.8 μm でOD値は3.55であった。また、実施例1と同様にして、碁盤目セロハンテープ剥離試験を行ったが、剥がれは1カ所も認められなかった。

【0062】

実施例4

ポリアミク酸溶液の代わりに、次のようなアクリル樹脂溶液を使用し、プリベーク温度を120℃、ベーク温度を220℃としたことと以外は、実施例1と同様にして樹脂ブラックマトリクス用遮光膜を形成した。アクリル樹脂溶液は、アクリル共重合体溶液（ダイセル化学工業株式会社製サイクロマーP（登録商標）、ACA-250）、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、光開始剤イルガキュア（登録商標）369（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの混合物を使用した。チタン酸窒化物／アクリル樹脂の重量比は65／35であった。得られた樹脂ブラックマトリクス用遮光膜は、膜厚0.8 μm でOD値は3.60であった。また、実施例1と同様にして、碁盤目セロハンテープ剥離試験を行ったが、剥がれは1カ所も認められなかった。

【0063】

比較例1

平均一次粒径が40 nmの二酸化チタン粉末（4.0 kg）を反応炉に投入した後、アンモニアガスを炉内線速度4.0 cm/secで流し、炉内温度800℃で6時間の反応を行い、チタン酸窒化物D（3.0 kg）を得た。チタン酸窒化物Dの粉末を理学電気製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、 I_1 、 I_2 、 I_3 はそれぞれ77 cps、65 cps、790 cpsとなり、X線強度比 R_1 は0.69、X線強度比 R_2 は0.84となった。遮光剤としてチタン酸窒化物Dを用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂ブラックマトリクス用遮光膜を形成した。得られた樹脂ブラックマトリクス用遮光膜は、膜厚0.8 μm で、OD値は3.3であった。また、OD値3.5の時の膜厚は0.85 μm であった。また、実施例1と同様にして、碁盤目セロハンテープ剥離試験を行ったが、剥がれは1カ所も認められなかった。

【0064】

比較例2

平均一次粒径が50 nmの二酸化チタン粉末（4.0 kg）を反応炉に投入した後、アンモニアガスを炉内線速度3.5 cm/secで流し、炉内温度800℃で6時間の反応を行い、チタン酸窒化物E（2.9 kg）を得た。チタン酸窒化物Eの粉末を理学電気製X線回折装置を用いて回折スペクトルを測定したところ、 I_1 、 I_2 、 I_3 はそれぞれ60 cps、112 cps、745 cpsとなり、X線強度比 R_1 は0.61、X線強度比 R_2 は1.81となった。遮光剤としてチタン酸窒化物Eを用いたこと以外は、実施例1と同様にして樹脂ブラックマトリクス用遮光膜を形成した。得られた樹脂ブラックマトリクス用遮光膜は、膜厚0.8 μm で、OD値は3.0であった。また、OD値3.5の時の膜厚は0.93 μm であった。また、実施例1と同様にして、碁盤目セロハンテープ剥離試験を行ったが、剥がれは1カ所も認められなかった。

【0065】

実施例5

（カラーフィルターの作製）

実施例1と同様の方法でポリイミド前駆体黒色着色膜を形成後、冷却し、ポジ型フォトレジストを塗布して、90℃で加熱乾燥してフォトレジスト被膜を形成した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬し、フォトレジストの現像と、ポリイミド前駆体黒色着色膜のエッチングを同時に行い、開口部を形成した。エッチング後、不要となったフォトレジスト層をメチルセルソルブアセテ

ートにて剥離した。エッチングされたポリイミド前駆体黒色着色膜を290℃の温度に加熱して熱硬化を行い、ポリイミドに転換して樹脂ブラックマトリックスを形成した。樹脂ブラックマトリックスのOD値は、3.6であった。また、樹脂ブラックマトリックスの膜厚は、0.8 μm であった。次に、赤、緑、青の画素を樹脂ブラックマトリックス上に形成した。 γ -ブチロラクトンとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶媒中で、ピロメリット酸二無水物(0.5モル当量)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(0.49モル当量)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.95モル当量)、およびビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(0.05モル当量)を反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度20重量%)を得た。このポリアミック酸溶液を200g取り出し、それに γ -ブチロラクトン186gとブチルセロソルブ64gを添加して、ポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液を得た。ピグメントレッド177(アントラキノンレッド)4g、 γ -ブチロラクトン40g、およびブチルセロソルブ6gを、ガラスビーズ100gとともにホモジナイザーを用いて、7,000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度8重量%の分散液を得た。顔料分散液30gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、赤色ペーストを得た。

【0066】

樹脂ブラックマトリックス上に赤色ペーストを塗布し、プリベークを行い、ポリイミド前駆体赤色着色膜を形成した。ポジ型フォトレジストを用い、前記と同様な手段により、赤色画素を形成し、290℃の温度に加熱して熱硬化を行った。

【0067】

ピグメントグリーン36(フタロシアニングリーン)3.6g、ピグメントイエロー83(ベンジンイエロー)0.4g、 γ -ブチロラクトン32g、およびブチルセロソルブ4gを、ガラスビーズ120gとともにホモジナイザーを用いて、7,000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度10重量%の分散液を得た。顔料分散液32gに、前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、緑色カラーペーストを得た。赤色ペーストを用いたときと同様にして、緑色画素を形成し、290℃の温度に加熱して熱硬化を行った。前記のポリマー濃度10重量%の画素用ポリアミック酸溶液60gと、ピグメントブルー15(フタロシアニンブルー)2.8g、N-メチル-2-ピロリドン30g、ブチルセロソルブ10gをガラスビーズ150gとともにホモジナイザーを用い、7,000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、青色カラーペーストを得た。

【0068】

前記と同様の手順により、青色画素を形成し、290℃の温度に加熱して熱硬化を行った。このようにしてカラーフィルターを作製した。得られたカラーフィルターの画素上の表面段差は最大で0.3 μm であり、画素上に保護膜を形成して平坦性を向上する必要はなかった。続いて、スパッタリング法により、画素上にITOを製膜した。製膜温度は230℃とした。その結果、膜厚が1,400オングストロームで、表面抵抗が15 Ω/\square のITOが得られた。このようにして、カラーフィルターを完成した。

【0069】

(液晶表示装置の作成)

得られたカラーフィルターを中性洗剤で洗浄した後、ポリイミド樹脂からなる配向膜を印刷法により塗布し、ホットプレートで250℃の温度で10分間加熱した。膜厚は0.07 μm であった。この後、カラーフィルター基板をラビング処理し、シール剤をディスプレイ法により塗布、ホットプレートで90℃、10分間加熱した。一方、ガラス上にTFTアレイを形成した基板も同様に洗浄した後、配向膜を塗布し、加熱した。その後、直径5.5 μm の球状スペーサーを散布し、シール剤を塗布したカラーフィルター基板と重ね合わせ、オープン中で加圧しながら160℃の温度で90分間加熱して、シール剤を硬化させた。このセルを120℃の温度、13.3Paの圧力下で4時間放置し、続いて、窒素中で0.5時間放置した後、再度真空下において液晶注入を行った。液晶注入は、

セルをチャンバーに入れて、室温で13.3Paの圧力まで減圧した後、液晶注入口を液晶に漬けて、窒素を用いて常圧に戻すことにより行った。液晶注入後、紫外線硬化樹脂により、液晶注入口を封口した。次に、偏光板をセルの2枚のガラス基板の外側に貼り付け、セルを完成させた。さらに、得られたセルをモジュール化して、液晶表示装置を完成させた。得られた液晶表示装置を観察した結果、表示不良はないことがわかった。また、樹脂ブラックマトリックスの遮光性が高いため、コントラストが良好であった。また、同様に、100台の液晶表示装置を作製したが、樹脂ブラックマトリックスの密着性が高いため、液晶注入時にシール部が、剥がれるなどの不良はまったく発生しなかった。

【0070】

実施例6

樹脂ブラックマトリックスとして、実施例4の遮光膜を用いたこと以外は、実施例5と同様に、カラーフィルターと液晶表示装置を作製した。樹脂ブラックマトリックスは、以下のように作製した。実施例4と同様の方法でアクリル樹脂からなる黒色着色膜を形成後、冷却した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬して現像することにより、開口部を形成した。その後、210℃の温度に加熱して熱硬化を行い、樹脂ブラックマトリックスを形成した。樹脂ブラックマトリックスのOD値は3.6であった。樹脂ブラックマトリックスの膜厚は0.8μmであった。以下実施例5と同様にカラーフィルターを完成させた。得られたカラーフィルターの画素上の表面段差は、最大で0.3μmであり、平坦性を向上させるための保護膜の形成は必要なかった。また、得られたカラーフィルターを使用して、実施例5と同様に液晶表示装置を作製した。得られた液晶表示装置を観察した結果、表示不良はないことがわかった。また、樹脂ブラックマトリックスの遮光性が高いため、コントラストが良好であった。また、同様に、100台の液晶表示装置を作製したが、樹脂ブラックマトリックスの密着性が高いため、液晶注入時にシール部が剥がれるなどの不良はまったく発生しなかった。

【0071】

比較例3

樹脂ブラックマトリックスとして、比較例1の遮光膜を用いたこと以外は、実施例5と同様に、カラーフィルターと液晶表示装置を作製した。樹脂ブラックマトリックスのOD値は3.3で、膜厚は0.8μmであった。得られたカラーフィルターの画素上の表面段差は、最大で0.3μmであり、平坦性を向上させるための保護膜の形成は必要なかったが、液晶表示装置において、樹脂ブラックマトリックスの遮光性が不十分であることに起因して、バックライトの光漏れや、TFTの誤動作などが起こり、コントラストが低かった。

【0072】

比較例4

樹脂ブラックマトリックスとして、比較例1の遮光膜を用いたこと以外は、実施例5と同様に、カラーフィルターと液晶表示装置を作製した。樹脂ブラックマトリックスのOD値は3.5で、膜厚は0.85μmであった。得られたカラーフィルターの画素上の表面段差は、最大で0.35μmであった。このカラーフィルターを使用した液晶表示装置において、表面段差に起因する液晶配向の乱れのため、表示不良が認められた。

【0073】

実施例7

(カラーフィルターの作製)

実施例4の黒色アクリル樹脂溶液を用いて、樹脂ブラックマトリックスを作製した。黒色アクリル樹脂溶液を塗布しプリバーク後、冷却した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬して現像し、その後、220℃の温度に加熱して熱硬化を行い、樹脂ブラックマトリックスを形成した。得られたブラックマトリックスは、膜厚が0.8μmでOD値は3.60であった。また、パターンのエッジ部が垂直に切り立った形状であった。次に、赤、緑、青の画素を樹脂ブラックマトリク

ス上に形成した。材料としては、以下の赤色レジスト、緑色レジストおよび色レジストを使用した。ピグメントレッド177（アントラキノンレッド）（12 g）、アクリル共重合体溶液（ダイセル化学工業株式会社製サイクロマーP、ACA-250）（8.0 g）、高分子分散剤ソルスパス24000SC（アビシア製）（3.6 g）、およびメチルー3メトキシブチルアセテート（76.4 g）を、ガラスビーズ100 gとともにホモジナイザーを用いて、7,000 rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度12%の分散液を得た。この分散液（13.6 g）に、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート（0.9 g）、光開始剤イルガキュア369（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）（0.5 g）、および3メチルー3メトキシブチルアセテート（37.8 g）からなる希釈ワニス（16.4 g）を加え、赤色レジストを得た。

【0074】

ピグメントグリーン7（フタロシアニングリーン）（10.8 g）、ピグメントイエロー83（ベンジンイエロー）（1.2 g）、アクリル共重合体溶液A（ダイセル化学工業株式会社製サイクロマーP（登録商標）、ACA-250）（8.0 g）、高分子分散剤ソルスパス（登録商標）24000SC（アビシア製）（3.6 g）、およびメチルー3メトキシブチルアセテート（76.4 g）を、ガラスビーズ100 gとともにホモジナイザーを用いて、7,000 rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度12%の分散液を得た。この分散液（13.6 g）に、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート（0.9 g）、光開始剤イルガキュア（登録商標）369（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）（0.5 g）、および3メチルー3メトキシブチルアセテート（37.8 g）からなる希釈ワニス（16.4 g）を加え、緑色レジストを得た。

【0075】

ピグメントグリーン15（フタロシアニンブルー）（12.0 g）、アクリル共重合体溶液A（ダイセル化学工業株式会社製サイクロマーP（登録商標）、ACA-250）（8.0 g）、高分子分散剤ソルスパス（登録商標）24000SC（アビシア製）（3.6 g）、および3メチルー3メトキシブチルアセテート（76.4 g）を、ガラスビーズ100 gとともにホモジナイザーを用いて、7,000 rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度12%の分散液を得た。この分散液（13.6 g）に、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート（0.9 g）、光開始剤イルガキュア（登録商標）369（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）（0.5 g）、3メチルー3メトキシブチルアセテート（37.8 g）からなる希釈ワニス（16.4 g）を加え、青色レジストを得た。

【0076】

樹脂ブラックマトリクス上に赤色カラーレジストを塗布し、冷却した。これを紫外線露光機を用いて、フォトマスクを介して露光した。露光後、アルカリ現像液に浸漬して現像することにより、開口部を形成した。その後、220℃の温度に加熱して熱硬化を行い、赤色画素を形成した。赤色画素と同様の方法で、青色画素、青色画素を形成した。このようにしてカラーフィルターを作製した。得られたカラーフィルターの画素上の表面段差は最大で0.26 μmであり、画素上に保護膜を形成して平坦性を向上する必要はなかった。続いて、スパッタリング法により、画素上にITOを製膜した。製膜温度は230℃とした。その結果、膜厚が1,400 Åで、表面抵抗が15 Ω/□のITOが得られた。このようにして、カラーフィルターを完成した。また、得られたカラーフィルターを使用して、実施例5と同様にして液晶表示装置を作製した。得られた液晶表示装置を観察した結果、表示不良はないことがわかった。また、樹脂ブラックマトリクスの遮光性が高いため、コントラストが良好であった。また、同様にして、100台の液晶表示装置を作製したが、樹脂ブラックマトリクスの密着性が高いため、液晶注入時にシール部が剥がれるなどの不良はまったく発生しなかった。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の黒色被膜組成物を使用すれば、薄膜で高OD値かつ高密着性の樹脂ブラックマトリクスが得られるため、これまで金属薄膜ブラックマトリクスでしか実現できなかった保護膜のないカラーフィルターを、樹脂ブラックマトリクスを用いても実現できるようになる。本発明では、このように保護膜の形成が不要となるため、カラーフィルターの歩留まり低下の防止やコスト削減に大きく貢献することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高OD値かつ高密着性の樹脂ブラックマトリクスを与える黒色被膜組成物を提供する。
本発明の黒色被膜組成物を使用すれば、薄膜で高OD値、高密着性の樹脂ブラックマトリクスが得られる。

【解決手段】

チタン酸窒化物と樹脂を必須成分として含有し、CuK α 線をX線源とした場合のチタン酸窒化物の回折角 2θ が $25^\circ \sim 26^\circ$ での最大回折線強度を I_1 、 $27^\circ \sim 28^\circ$ での最大回折線強度を I_2 、 $36^\circ \sim 38^\circ$ での最大回折線強度を I_3 とした場合に、下記式(1)と式(2)で示されるX線強度比 R_1 と R_2 が、それぞれ下記式(3)と式(4)の関係にある黒色被膜組成物。

$$R_1 = I_3 / \{ I_3 + 1.8 (I_1 + 1.8 I_2) \} \quad (1)$$

$$R_2 = I_2 / I_1 \quad (2)$$

$$R_1 > 0.70 \quad (3)$$

$$0.85 < R_2 < 1.80 \quad (4)$$

【選択図】 なし

特願 2003-354873

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏名

東レ株式会社